

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-191769

(P2000-191769A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000. 7. 11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 G 65/48

識別記号

F I

C 0 8 G 65/48

テマコード\* (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-290802

(22) 出願日 平成11年10月13日 (1999. 10. 13)

(31) 優先権主張番号 特願平10-297874

(32) 優先日 平成10年10月20日 (1998. 10. 20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 前田 睦

千葉県袖ヶ浦市中袖5-1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 足立 弘明

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100075498

弁理士 野崎 鉄也

(54) 【発明の名称】 官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法

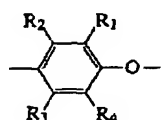
(57) 【要約】

【課題】 十分に官能化され、色調・外観と耐熱性・機械物性のバランスが良く、産業界の要求に十分応える官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法を提供する。

【解決手段】 下記(式1)の構造単位からなるポリフェニレンエーテル(A) 100重量部に対し、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または三重結合及び少なくとも1個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミノ基、イミド基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも1種の官能化合物(B) 0.01~10.0重量部を添加した混合物を室温以上で且つ、

(A) の融点以下の反応温度で反応することを特徴とする官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法。

【化1】

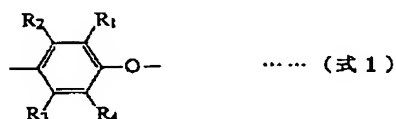


..... (式1)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(式1)の構造単位からなるポリフェニレンエーテル(A)100重量部に対し、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または三重結合及び少なくとも1個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミノ基、イミド基、水酸基、又はグリンジル基を有する少なくとも1種の官能化合物(B)0.01~10.0重量部を添加した混合物を室温以上で且つ、(A)の融点以下の反応温度で反応することを特徴とする官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法。

## 【化1】



[R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ(但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている)を表わし、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ(但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている)を表わす。]

【請求項2】 ポリフェニレンエーテル(A)が、溶液より沈殿して得られるパウダー状のもので、融点が240℃~255℃のポリフェニレンエーテルであることを特徴とする請求項1記載の官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法。

【請求項3】 反応温度が100~230℃であることを特徴とする請求項1又は2記載の官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法。

【請求項4】 反応温度が150~220℃の範囲であることを特徴とする請求項1又は2記載の官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法。

【請求項5】 パドルドライヤーを用い製造することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法。

【請求項6】 ヘンシェルミキサーを用い製造することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載の製造方法で製造された官能化ポリフェニレンエーテル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野、食品・包装分野のプラスチック材料、及び、その材料の改質剤として利用できる官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法に関

するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンエーテルは加工性・生産性に優れ、熔融射出成形法や熔融押出成形法などの成形方法により所望の形状の製品・部品を効率よく生産できるため、電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野、食品・包装分野の製品・部品用の材料として幅広く用いられている。

【0003】昨今、特に電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業分野では製品・部品が多様化して、樹脂材料に対する要求が幅広くなっている。この要求に応えるために、異種材料との複合化あるいは、各種既存高分子材料の組合せによるポリマーアロイ技術により、既存の材料にはなかった材料特性をもつ樹脂材料が開発されている。

【0004】通常のポリフェニレンエーテルは耐熱性が高く、且つ機械特性に優れているが、他の材料との親和性が乏しいために、複合化できる相手の材料が限定される。特に、ポリアミドのような極性の高い材料との親和性は非常に悪く、このような樹脂と複合化するためには、変性された官能化ポリフェニレンエーテルが必要である。

【0005】ポリフェニレンエーテルを変性し、官能化ポリフェニレンエーテルを得る手段として、ポリフェニレンエーテルもしくはポリフェニレンエーテルを成分に含む樹脂組成物に対して、極性基をもつ化合物とポリフェニレンエーテルが溶液状態又は、熔融状態で化学的に変性する方法が検討されている。

【0006】例えば関連する技術として、特公昭52-19864号公報、特公昭52-30991号公報には、ポリフェニレンエーテルを溶液状態で、ラジカル発生剤の存在下で、スチレン及び、無水マレイン酸、あるいは、他の重合可能な変性用化合物と混合し、長時間重合することにより官能化ポリフェニレンエーテルを得る方法が提案されている。しかし、これらの方法では、溶解、重合工程、更には、溶媒除去工程が必要であり、設備面・エネルギー面でコストが割高なものになる。

【0007】また、特公平3-52486号公報、特開昭62-132924号公報、特表昭63-500803号公報、特開昭63-54425号公報には、ポリフェニレンエーテルをラジカル発生剤の存在下、または、ラジカル発生剤が非存在下で、無水マレイン酸、あるいは、他の反応可能な変性用化合物と混合し、熔融混練などの熔融状態で変性し、官能化ポリフェニレンエーテルを得る方法が提案されている。しかし、これらの方法では、ポリフェニレンエーテルを熔融混練できる温度が非常に高温であることと、ポリフェニレンエーテルの熔融粘度が非常に高いことから、反応温度が非常に高くなるために種々の問題が発生している。

【0008】即ち、従来の熔融混練法で得た官能化ポリ

フェニレンエーテルは加工温度が分解温度に近いために、熱劣化による変色が起こり、この官能化ポリフェニレンエーテルは色調・外観に問題を生ずる。色調・外観の問題を解決するために、熱安定剤、酸化防止剤などの添加剤をポリフェニレンエーテルに添加して溶融押出する方法が提案されているが、溶融混練の温度が高いために色調・外観は十分に改善しない。

【0009】さらに、色調・外観を改良する技術としてミネラルオイル等の可塑剤をポリフェニレンエーテルに添加して溶融押出の加工温度を下げる方法も古くから行われているが、この方法の官能化ポリフェニレンエーテルを用いて得られる成形体では、色調・外観に関して良好であるが、耐熱性及び機械物性が低下する。従って、従来技術で得られる官能化ポリフェニレンエーテルは設備面・エネルギー面での問題があるか、又は、色調・外観と耐熱性・機械物性のバランスが不十分のため、産業界の要求に十分応えるものではない。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法に関して、得られる官能化ポリフェニレンエーテルが十分に官能化され、かつ、設備面・エネルギー面での問題がなく、そして、色調・外観と耐熱性・機械物性のバランスが良く、産業界の要求に十分応える官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法を提供することを目的とする。

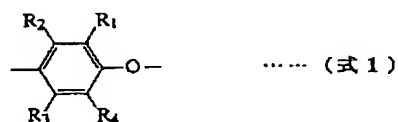
#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するため研究を重ねた結果、設備面・エネルギー面及び、色調・外観が優れ、かつ耐熱性・機械物性に優れる官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法を完成した。

【0012】すなわち、本発明は下記(式1)の構造単位からなるポリフェニレンエーテル(A)100重量部に対し、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または三重結合及び、少なくとも1個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミノ基、イミド基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも1種の官能化合物(B)0.01~10.0重量部を添加した混合物を室温以上で、且つ、(A)の融点以下の反応温度で反応することを特徴とする官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法を提供するものである。

#### 【0013】

##### 【化2】



〔R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭

化水素オキシ(但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている)を表わし、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ(但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている)を表わす。]

【0014】本発明によって、通常は非晶性高分子として知られているポリフェニレンエーテルを官能化するにあたって、原料として、融点を持つ結晶性のポリフェニレンエーテル(A)を用い、室温以上でこの融点以下の温度で、即ち、ポリフェニレンエーテル(A)が固体の状態、官能化合物(B)と反応することにより、先行技術と同様の官能性を持ち、且つ、色調に優れる官能化ポリフェニレンエーテルが得られたのである。

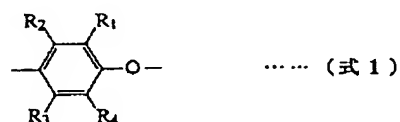
【0015】本発明の製造方法によって得られる官能化ポリフェニレンエーテルは、ポリマーアロイ用途等で使用する際に十分な官能基を有する。本発明の製造法は、ポリフェニレンエーテルを溶融混練することなく、固体の状態、官能化合物(B)と反応することにより、先行技術と同様の官能性を持ち、且つ、色調に優れる官能化ポリフェニレンエーテルが得られたのである。

【0016】更に、本発明の官能化ポリフェニレンエーテルは可塑剤を使用しないため、ポリフェニレンエーテルの本来の耐熱性・機械物性を保つ。従って、本発明の製造方法で製造される官能化ポリフェニレンエーテルは、十分な官能性を有し、優れた色調・外観を持ち、操作面・エネルギー面で優れ、かつ、耐熱性・機械物性に優れるものであり、この官能化ポリフェニレンエーテルから得られる成形体は、官能化が十分でポリマーアロイ用途に広く使用可能であって、かつ、操作面・エネルギー面での問題がなく、色調・外観と耐熱性・機械物性が良好であるため、産業界の要求に十分応える各種工業分野の製品・部品を提供することが可能になる。

【0017】本発明のポリフェニレンエーテル(A)とは、下記(式1)の構造を持ち、溶融射出成形法や溶融押出成形法などの成形方法により所望の形状の製品・部品を生産でき、電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野の製品・部品用の材料として幅広く用いられているプラスチック材料である。

#### 【0018】

##### 【化3】



【0019】本発明の(式1)で示されるポリフェニレンエーテル(A)における、 $R_1$ 、 $R_4$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ(但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている)を表わし、 $R_2$ 、 $R_3$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ(但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている)を表わす。

【0020】本発明のポリフェニレンエーテル(A)は、0.5g/dl、クロロホルム溶液を用い30℃で測定する還元粘度が、0.15~1.0dl/gの範囲、より好ましくは0.20~0.70dl/gの範囲にある重合体または共重合体である。

【0021】本発明のポリフェニレンエーテル(A)は具体的には、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等である。

【0022】本発明のポリフェニレンエーテル(A)の他の具体的例として、2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。

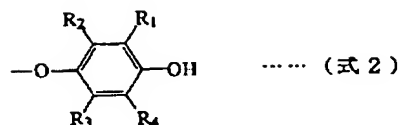
【0023】上記の本発明のポリフェニレンエーテル(A)のうち、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく使用でき、最も好ましいのはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である。

【0024】本発明で使用するポリフェニレンエーテル(A)の製造方法は特に限定されない。本発明で使用するポリフェニレンエーテル(A)の製造方法の例として、米国特許第3306874号明細書記載の第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、2,6-キシレンを酸化重合する方法がある。米国特許第3306875号、同第3257357号および同第3257358号の明細書、特公昭52-17880号および特開昭50-51197号および同63-152628号の各公報等に記載された方法もポリフェニレンエーテル(A)の製造方法として好ましい。

【0025】本発明のポリフェニレンエーテル(A)の末端構造は、下記(式2)の構造であることが好ましい。

【0026】

【化4】

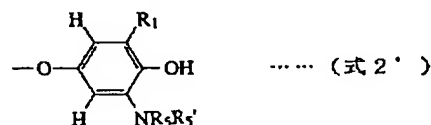


[式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は、それぞれ前記(式1)における $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ と同様に定義される。]

【0027】本発明のポリフェニレンエーテル(A)の末端構造は、下記(式2')の構造であることが更に好ましい。

【0028】

【化5】



[式中、 $R_1$ は、前記(式1)における $R_1$ と同様に定義され、 $R_5$ 、 $R_5'$ はアルキル基を表わす。]

【0029】本発明のポリフェニレンエーテル(A)は目的に応じ所望の添加剤を添加しても良い。本発明のポリフェニレンエーテル(A)に使用する添加剤は、熱安定剤、酸化防止剤、UV吸収剤、界面活性剤、滑剤、充填剤、ポリマー添加剤、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシ、パーオキシカーボネート、ヒドロパーオキシド、パーオキシケタール等である。

【0030】本発明で用いる官能化合物(B)は、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または三重結合及び、少なくとも1個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミノ基、イミド基、水酸基、グリシジル基を有する少なくとも1種の有機化合物である。これらの官能化合物(B)のうち、二重結合及び、少なくとも1個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミノ基、イミド基、水酸基、グリシジル基を有する少なくとも1種を分子構造内に持つ化合物であることが好ましい。

【0031】さらに、該官能化合物(B)は、二重結合及び少なくとも1個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミド基を有する少なくとも1種を分子構造内に持つ化合物であることがより好ましい。

【0032】そして、本発明の官能化合物(B)は、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、又は、イタコン酸であることが極めて好ましい。

【0033】本発明の官能化ポリフェニレンエーテルの製造法において、ポリフェニレンエーテル(A)100重量部に対して、0.01~10.0重量部の上記の官能化合物(B)を混合して反応する。官能化合物

(B)が0.01重量部未満の場合、官能基の量が不十分である。官能化合物(B)が10.0重量部を越える場合、官能化ポリフェニレンエーテル中に未反応の官能化合物(B)が多量に残留し、成形する際にシルバ

ーストリークスの原因になる。

【0034】本発明において、ポリフェニレンエーテル (A) 100重量部に対して、0.1～5.0重量部の官能化合物 (B) を混合し、反応することが好ましい。さらに、ポリフェニレンエーテル (A) 100重量部に対して、0.5～3.0重量部の官能化合物

(B) を混合し、反応することがより好ましい。本発明の官能化ポリフェニレンエーテルの製造法において、反応温度は、室温以上で且つ、ポリフェニレンエーテル

(A) の融点以下の温度である。本発明において、室温とは、27℃である。本発明において、反応温度が室温未満の場合、ポリフェニレンエーテル (A) と官能化合物 (B) は充分反応しない。

【0035】本発明では、融点を持つ結晶性ポリフェニレンエーテルを原料であるポリフェニレンエーテル

(A) として用いる。結晶性ポリフェニレンエーテルとその融点の関係を示した文献としては、例えば、Journal of Polymer Science, Part A-2 (6) 1141-1148頁 (1968年)、European Polymer Journal (9) 293-300頁 (1973年)、Polymer (19) 81-84頁 (1978年) などがある。

【0036】本発明では、ポリフェニレンエーテル (A) の融点は、(A) に対する示差熱走査型熱量計 (DSC) の測定において、20℃/分で昇温するとき得られる温度-熱流量グラフで観測されるピークのピークトップ温度で定義される。本発明では、ポリフェニレンエーテル (A) の融点は、ピークトップ温度が複数ある場合にはその内の最高の温度で定義される。

【0037】本発明の官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法では、ポリフェニレンエーテル (A) は、溶液より沈殿して得られるパウダー状のもので、融点が240℃～255℃のポリフェニレンエーテルであることが好ましい。本発明の官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法では、ポリフェニレンエーテル (A) は、溶液より沈殿して得られるパウダー状のもので、DSC測定におけるピークから得られる比熱差 ( $\Delta H$ ) が2 J/g以上であることが好ましい。

【0038】本発明において、反応温度がポリフェニレンエーテル (A) の融点を越える場合、ポリフェニレンエーテル (A) が融解し、粘度が上昇するため、官能化合物 (B) との混合が阻害され、反応は促進しない。この時、ポリフェニレンエーテル (A) と官能化合物 (B) とを強力に混練して反応を促進すると、混練時の発熱により、ポリフェニレンエーテル (A) の色調・外観が悪くなる。

【0039】本発明において、反応温度が100～230℃の範囲であることが好ましく、又、反応温度が150～220℃の範囲であることが極めて好ましい。

【0040】本発明の官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法としては、反応器としてパドルドライヤーを用い製造することが好ましい。本発明の官能化ポリフェニレンエーテルはジャケット温度を所望の温度に設定したパドルドライヤーを用いることにより、効率的に製造することができる。

【0041】本発明の官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法としては、反応器としてヘンシェルミキサーを用い製造することが更に好ましい。反応器としてヘンシェルミキサーを用いると、ポリフェニレンエーテル

(A) と官能化合物 (B) を効率的に混合でき、かつ、剪断発熱により加熱でき、本発明の官能化ポリフェニレンエーテルを効率的に製造することができる。しかし、本発明の官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法は特に限定されるものではない。

【0042】本発明の官能化ポリフェニレンエーテルは反応助剤を添加して製造することが可能である。本発明の官能化ポリフェニレンエーテルは反応助剤としては、ラジカル開始剤が好ましい。

【0043】本発明の官能化ポリフェニレンエーテルは、色調・外観に優れる。本発明の官能化ポリフェニレンエーテルは、機械物性に優れ、そのまま使用することができる。本発明の官能化ポリフェニレンエーテルは、そのほかの組成物と混合し、熔融混練したポリマーアロイまたは、ポリマーコンポジットとして使用することが、好ましい。

【0044】本発明の官能化ポリフェニレンエーテルは、そのほかの組成物、及び、溶媒と混合し、溶解したポリマーアロイまたは、ポリマーコンポジットとして、更に好ましく使用することができる。本発明の官能化ポリフェニレンエーテルは、ポリアミド、ポリイミドと混練するポリマーアロイに、極めて好ましく使用できる。本発明の官能化ポリフェニレンエーテルはその用途を特に限定されるものではなく、電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野、食品・包装分野における用途に対して広く適用できる。

【0045】本発明の官能化ポリフェニレンエーテルを含有するポリマーアロイ、または、ポリマーコンポジットは電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野、食品・包装分野におけるに対して、好ましく適用できる。本発明の官能化ポリフェニレンエーテル及び、ポリアミド、ポリイミド、又は、ポリエステルとを混練してなるポリマーアロイは、色調・外観、及び、機械物性、生産性に優れるため、電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野、食品・包装分野における用途に対して、極めて好ましく使用できる。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、実施例により、本発明の実施の形態を具体的に説明する。但し本発明はその主旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない

い。

【0047】実施例及び比較例では次のポリフェニレンエーテル(A)を用いる。

A-1: 2, 6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た還元粘度0.54のポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)

A-2: 2, 6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た還元粘度0.31のポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)

【0048】実施例及び比較例では次の官能化合物(B)を用いる。

B-1: 無水マレイン酸

B-2: フマル酸

B-3: フェニルマレイミド

B-4: マレイン酸

B-5: イタコン酸

【0049】実施例及び比較例では次の方法で融点を評価する。ポリフェニレンエーテル(A)に対し、示差熱走査型熱量計(DSC)の測定を行い、20℃/分で昇温するときに得られる温度-熱流量グラフのピークトップ温度を融点とする。ポリフェニレンエーテル(A-1)の温度-熱流量グラフは、単一のピークを示し、融点は250℃である。ポリフェニレンエーテル(A-2)の温度-熱流量グラフは、単一のピークを示し、融点は245℃である。

【0050】

【実施例】実施例1

ポリフェニレンエーテル(A-1) 100gと官能化合物(B-1) 2gと直径5mmの攪拌用鉄球5個とをガス注入口がついたオートクレーブ中に入れる。室温にて、ガス注入口を通して、内部を10mmHgまで減圧にした後に、大気圧の窒素を導入し、内部を窒素置換する。この操作を三回繰り返す、オートクレーブを密封する。減圧・窒素置換時に、系外に出る(A-1)、(B-1)を捕集する。系外に出る(A-1)、(B-1)は、それぞれ、0.1g、及び、0.02gである。

【0051】密封したオートクレーブを200℃に設定したオイルバスに入れ、15分間、激しく振とうする。オートクレーブをオイルバスから取り出し、1時間、室温で放置する。オートクレーブを開放し、パウダー状の内容物(C-1-1)を採取する。内容物(C-1-1)は溶融物を混入しない。内容物(C-1-1)の質量は、101.7gである。内容物(C-1-1)のうちの50gを100mlのアセトンで洗浄し、ガラスフィルターを用いて濾別する。この操作を5回繰り返す、洗浄された洗浄物1(D-1-1)及び、濾液1(E-1-1)を得る。

【0052】ガスクロマトグラム分析した結果、濾液1(E-1-1)中に含まれる官能化合物(B-1)は、0.5gである。洗浄物1(D-1-1)を乾燥し

た乾燥物1(F-1-1)から20g分取したものを40mlのアセトンで洗浄し、ガラスフィルターを用いて濾別する。この操作を5回繰り返す、洗浄された洗浄物2(G-1-1)及び、濾液2(H-1-1)を得る。ガスクロマトグラム分析した結果、濾液2(H-1-1)中に官能化合物(B-1)は含まれない。

【0053】乾燥物1(F-1-1)1gを内側からポリテトラフロロエチレンシート、アルミシート、鉄板の順に重ねたものの間にはさみ、280℃に温度設定したプレス成形機を用い、100kg/m<sup>2</sup>で圧縮成形しフィルム(I-1-1)を得る。同様の操作で、ポリフェニレンエーテル(A-1)から、フィルム(A-1-1)を得る。得られたフィルム(I-1-1)、(A-1-1)それぞれについて、日本分光社製FT/IR-420型フーリエ変換赤外分光光度計を用いて、赤外分光測定を行う。

【0054】(I-1-1)に対する測定では、1790cm<sup>-1</sup>に、ポリフェニレンエーテルに付加した、マレイン酸由来のピークが観測される。(A-1-1)に対する測定では、1790cm<sup>-1</sup>のピークは観測されない。金型温度を280℃に設定したプレス成形機を用いて、乾燥物1(F-1-1)20gをプレス成形し、50×80×3mm<sup>3</sup>大の平板状成形体(J-1-1)を得る。この平板状成形体は、透明の淡い黄色であり、異物は見られない。

【0055】実施例2

ポリフェニレンエーテル(A-2) 100gと官能化合物(B-2) 2gを用い、実施例1と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封する。減圧・窒素置換時に、系外に出る(A-2)、(B-2)は、それぞれ、0.06g、及び0.02gである。実施例1と同様に、密封したオートクレーブを200℃に設定したオイルバスに入れ、5分間振とうし、パウダー状の内容物(C-2-1)を101.6g得る。

【0056】内容物(C-2-1)のうちの50gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-2-1)、濾液1(E-2-1)、乾燥物1(F-2-1) 49.4g、及び、濾液2(G-2-1)を得る。濾液1(E-2-1)、及び、濾液2(G-2-1)に含まれる官能化合物(B-2)は、それぞれ0.3g、及び、0gである。

【0057】更に、実施例1と同様の操作で、乾燥物1(F-2-1)より、フィルム(I-2-1)を得る。(I-2-1)に対する赤外分光測定では、1788cm<sup>-1</sup>に、ポリフェニレンエーテルに付加した、フマル酸由来のピークが観測される。実施例1と同様に、平板状成形体(J-2-1)を得る。この平板状成形体は、実施例1と同様に、透明の淡い黄色であり、異物は見られない。

【0058】実施例3

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と官能化合物 (B-1) 2 g を用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封する。減圧・窒素置換時に、系外に出る (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.08 g、及び、0.03 g である。密封したオートクレーブを 150℃ に設定したオイルバスに入れ、5 分間振とうし、パウダー状の内容物 (C-3-1) を 101.0 g 得る。内容物 (C-3-1) のうちの 50 g から、実施例 1 と同様の操作で、洗浄物 1 (D-3-1)、濾液 1 (E-3-1)、乾燥物 1 (F-3-1) 49.0 g、及び、濾液 2 (G-3-1) を得る。

【0059】濾液 1 (I-3-1)、及び、濾液 2 (G-3-1) 中に含まれる官能化合物 (B-1) は、それぞれ 0.4 g、0 g である。更に、実施例 1 と同様の操作で、乾燥物 1 (F-3-1) より、フィルム (I-3-1) を得る。(I-3-1) に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$  に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測される。実施例 1 と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体 (J-3-1) を得る。

#### 【0060】実施例 4

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と官能化合物 (B-1) 2 g を用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封する。減圧・窒素置換時に、系外に出る (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.1 g、及び、0.03 g である。密封したオートクレーブを 130℃ に設定したオイルバスに入れ、5 分間振とうし、パウダー状の内容物 (C-4-1) を 101.2 g 得る。内容物 (C-4-1) のうちの 50 g から、実施例 1 と同様の操作で、洗浄物 1 (D-4-1)、濾液 1 (E-4-1)、乾燥物 1 (F-4-1) 49.0 g、及び、濾液 2 (G-4-1) を得る。

【0061】濾液 1 (E-4-1)、及び、濾液 2 (G-4-1) 中に含まれる官能化合物 (B-1) は、それぞれ、0.3 g、0 g である。更に、実施例 1 と同様の操作で、乾燥物 1 (F-4-1) より、フィルム (I-4-1) を得る。(I-4-1) に対する赤外分光測定では、 $1789\text{ cm}^{-1}$  に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測される。実施例 1 と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体 (J-4-1) を得る。

#### 【0062】実施例 5

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と官能化合物 (B-1) 2 g を用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封する。減圧・窒素置換時に、系外に出る (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.1 g、及び、0.05 g である。

【0063】密封したオートクレーブを 215℃ に設定したオイルバスに入れ、5 分間振とうし、パウダー状の

内容物 (C-5-1) を 100.0 g 得る。内容物 (C-5-1) のうちの 50 g から、実施例 1 と同様の操作で、洗浄物 1 (D-5-1)、濾液 1 (E-5-1)、乾燥物 1 (F-5-1) 49.3 g、及び、濾液 2 (G-5-1) を得る。濾液 1 (E-5-1)、及び、濾液 2 (G-5-1) 中に含まれる官能化合物 (B-1) は、それぞれ、0.3 g 及び 0 g である。

【0064】更に、実施例 1 と同様の操作で、乾燥物 1 (F-5-1) より、フィルム (I-5-1) を得る。(I-5-1) に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$  に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測される。実施例 1 と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体 (J-5-1) を得る。

#### 【0065】実施例 6

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と官能化合物 (B-1) 2 g を用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封する。減圧・窒素置換時に、系外に出る (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.17 g、及び、0.05 g である。密封したオートクレーブを 225℃ に設定したオイルバスに入れ、5 分間振とうし、パウダーが若干凝集した内容物 (C-6-1) を 99.0 g 得る。内容物 (C-6-1) のうちの 50 g から、実施例 1 と同様の操作で、洗浄物 1 (D-6-1)、濾液 1 (E-6-1)、乾燥物 1 (F-6-1) 49.5 g、及び、濾液 2 (G-6-1) を得る。

【0066】濾液 1 (E-6-1)、及び、濾液 2 (G-6-1) 中に含まれる官能化合物 (B-1) は、それぞれ、0.1 g 及び 0 g である。更に、実施例 1 と同様の操作で、乾燥物 1 (F-6-1) より、フィルム (I-6-1) を得る。(I-6-1) に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$  に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測される。実施例 1 と同様に、透明の薄い黄色で、異物は見られない平板状成形体 (J-6-1) を得る。

#### 【0067】比較例 1

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と官能化合物 (B-1) 2 g を用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封する。減圧・窒素置換時に、系外に出る (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.1 g、及び、0.05 g である。密封したオートクレーブを 260℃ に設定したオイルバスに入れ、5 分間振とうし、内容物 (C-7-2) を得る。内容物 (C-7-2) は、オートクレーブ内に付着し、取り出すのが困難である。

【0068】内容物 (C-7-2) のうちの 50 g から、実施例 1 と同様の操作で、洗浄物 1 (D-7-2)、濾液 1 (E-7-2)、乾燥物 1 (F-7-2) 49.6 g、及び、濾液 2 (G-7-1) を得る。濾液



1 (E-7-1)、及び、濾液2 (G-7-1) 中に含まれる官能化合物 (B-1) は、それぞれ、0.2 g 及び0 gである。更に、実施例1と同様の操作で、フィルム (I-7-2) を得る。(I-7-2) に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測される。透明で濃い黄色で、異物が見られない平板状成形体 (O-7-2) を得る。

#### 【0069】比較例2

ポリフェニレンエーテル (A-1) 5 kg と官能化合物 (B-1) 100 g をヘンシェルミキサーで混合し、バレル温度を $340^{\circ}\text{C}$ に設定したウエルナー社製ZSK-25型押出機を用いて押出混練を試みる。得られるペレットを用いて、実施例1と同様に調整したフィルムを用いて赤外分光測定を実施すると、 $1790\text{ cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測される。更に、実施例1と同様に得た、平板状成形体は、透明で濃茶色で、黒色の異物を含むものである。

#### 【0070】実施例7

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と官能化合物 (B-1) 0.3 g を用い、実施例1と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封する。減圧・窒素置換時に、系外に出る (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.1 g、及び、0.01 g である。密封したオートクレーブを $200^{\circ}\text{C}$ に設定したオイルバスに入れ、5分間振とうし、パウダー状の内容物 (C-8-1) を100.1 g 得る。内容物 (C-8-1) のうちの50 g から、実施例1と同様の操作で、洗浄物1 (D-8-1)、濾液1 (E-8-1)、乾燥物1 (F-8-1) 49.8 g、及び、濾液2 (G-8-1) を得る。

【0071】濾液1 (E-8-1)、及び、濾液2 (G-8-1) 中に含まれる官能化合物 (B-1) は、それぞれ、0.05 及び0 g である。更に、実施例1と同様の操作で、フィルム (I-8-1) を得る。(M-8-1) に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測される。実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体 (J-8-1) を得る。

#### 【0072】比較例3

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と官能化合物 (B-1) 0.05 g を用い、実施例1と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封する。減圧・窒素置換時に、系外に出る (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.2 g、及び、0.01 g である。密封したオートクレーブを $200^{\circ}\text{C}$ に設定したオイルバスに入れ、5分間振とうし、パウダー状の内容物 (C-9-2) を100 g 得る。

【0073】内容物 (C-9-2) のうちの50 g から、実施例1と同様の操作で、洗浄物1 (D-9-2)、濾液1 (E-9-2)、乾燥物1 (F-9-2) 49.7 g、及び、濾液2 (G-9-1) を得る。濾液1 (E-9-1)、及び、濾液2 (G-9-1) 中に含まれる官能化合物 (B-1) は、それぞれ、0.06 及び0 g である。更に、実施例1と同様の操作で、フィルム (I-9-2) を得る。(M-9-2) に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$ の無水マレイン酸由来のピークは明確に観測されない。

#### 【0074】実施例8

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と官能化合物 (B-1) 9 g を用い、実施例1と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封する。減圧・窒素置換時に、系外に出る (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.2 g、及び、0.8 g である。密封したオートクレーブを $200^{\circ}\text{C}$ に設定したオイルバスに入れ、5分間振とうし、パウダー状の内容物 (C-10-1) を106.5 g 得る。内容物 (C-10-1) のうちの50 g から、実施例1と同様の操作で、洗浄物1 (D-10-1)、濾液1 (E-10-1)、乾燥物1 (F-10-1) 45.7 g、及び、濾液2 (G-10-1) を得る。

【0075】濾液1 (E-10-1)、及び、濾液2 (G-10-1) 中に含まれる官能化合物 (B-1) は、それぞれ、4.0 及び0 g である。更に、実施例1と同様の操作で、フィルム (I-10-1) を得る。(I-10-1) に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測される。実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体 (J-10-1) を得る。

#### 【0076】比較例4

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と官能化合物 (B-1) 12 g を用い、実施例1と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封する。減圧・窒素置換時に、系外に出る (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.5 g、及び、2.8 g である。密封したオートクレーブを $200^{\circ}\text{C}$ に設定したオイルバスに入れ、5分間振とうする。塊状の内容物 (C-11-2) を100.5 g 得る。塊状であるため、取り出し操作は困難である。

【0077】内容物 (C-11-2) のうちの50 g から、実施例1と同様の操作で、洗浄物1 (D-11-2)、濾液1 (E-11-2)、乾燥物1 (F-11-2) 43.7 g、及び、濾液2 (G-11-1) を得る。濾液1 (E-11-1)、及び、濾液2 (G-11-1) 中に含まれる官能化合物 (B-1) は、それぞれ、5.3 及び0 g である。更に、実施例1と同様の操作で、フィルム (I-11-2) を得る。(I-11-1



2) に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測される。実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-11-2)を得る。

#### 【0078】実施例9

ポリフェニレンエーテル(A-1) 10kgと官能化合物(B-1) 200gを奈良機械社製パドルドライヤー中に入れ、内部を攪拌しながら窒素置換する。窒素置換後、パドルドライヤーを密封し、内部を攪拌しながら、ジャケット温度を室温から180℃まで1時間かけて昇温する。5分間180℃に保温した後、ジャケット温度を1時間かけ室温まで恒温する。パウダー状の内容物(C-12-1)を9.85kg得る。内容物(C-12-1)のうちの50gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-12-1)、濾液1(E-12-1)、乾燥物1(F-12-1) 49.2g、及び、濾液2(G-12-1)を得る。

【0079】濾液1(E-12-1)、及び、濾液2(G-12-1)中に含まれる官能化合物(B-1)は、それぞれ、0.2及び0gである。更に、実施例1と同様の操作で、フィルム(I-12-1)を得る。

(I-12-1)に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測される。実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-12-1)を得る。

【0080】更に、内容物(C-12-1)の内の1kg、及び、(A-1)を1kg、旭化成社製ポリアミド6, 6樹脂「レオナ樹脂1300S」1.6kg、旭化成社製水添SBブロックコポリマー「タフテックH1077」0.4kgをヘンシェルミキサーで混合し、バレル温度を340℃に設定したウェルナー社製ZSK-25型押出機を用いて押出混練を行い、ペレット(P-12-1)を得る。

【0081】射出成形機を用いて、ペレット(P-12-1)より、ASTM規格試験片を射出成形し、ASTM規格に従って、引張強度(ASTM D-638: 23℃)、引張破断伸び(ASTM D-638: 23℃)、アイゾット(ノッチ付き)衝撃強度(ASTM D-256: 23℃)を測定する。測定の結果、引張強度は、61MPa、引張破断伸びは、100%以上、アイゾット(ノッチ付き)衝撃強度は、140J/mである。

#### 【0082】比較例5

実施例9と同様に、(A-1) 2kg、及び、旭化成社製ポリアミド6, 6樹脂「レオナ樹脂1300S」1.6kg、旭化成社製水添SBブロックコポリマー「タフテックH1077」0.4kgをヘンシェルミキサーで混合し、バレル温度を340℃に設定したウェルナー社

製ZSK-25型押出機を用いて押出混練を行い、ペレット(P-9-2)を得る。

【0083】射出成形機を用いて、ペレット(P-9-2)より、ASTM規格試験片を射出成形し、ASTM規格に従って、引張強度(ASTM D-638: 23℃)、引張破断伸び(ASTM D-638: 23℃)、アイゾット(ノッチ付き)衝撃強度(ASTM D-256: 23℃)を測定する。測定の結果、引張強度は、57MPa、引張破断伸びは、5%、アイゾット(ノッチ付き)衝撃強度は、2.7J/mである。

#### 【0084】実施例10

ポリフェニレンエーテル(A-1) 100gと官能化合物(B-3) 2gを用い、実施例1と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封する。減圧・窒素置換時に、系外に出る(A-1)、(B-3)は、それぞれ、0.2g、及び、0.8gである。密封したオートクレーブを200℃に設定したオイルバスに入れ、5分間振とうし、パウダー状の内容物(C-13-1)を100.5g得る。

【0085】内容物(C-13-1)のうちの50gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-13-1)、濾液1(E-13-1)、乾燥物1(F-13-1) 48.9g、及び、濾液2(G-13-1)を得る。濾液1(E-13-1)、及び、濾液2(G-13-1)中に含まれる官能化合物(B-1)は、それぞれ、0.5及び0gである。実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-13-1)を得る。

#### 【0086】実施例11

ポリフェニレンエーテル(A-1) 100gと官能化合物(B-4) 2gを用い、実施例1と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封する。減圧・窒素置換時に、系外に出る(A-1)、(B-4)は、それぞれ、0.2g、及び、0.6gである。密封したオートクレーブを200℃に設定したオイルバスに入れ、5分間振とうし、パウダー状の内容物(C-14-1)を100.2g得る。

【0087】内容物(C-14-1)のうちの50gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-14-1)、濾液1(E-14-1)、乾燥物1(F-14-1) 49.2g、及び、濾液2(G-14-1)を得る。濾液1(E-14-1)、及び、濾液2(G-14-1)中に含まれる官能化合物(B-1)は、それぞれ、0.4及び0gである。実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-14-1)を得る。

#### 【0088】実施例12

ポリフェニレンエーテル(A-1) 100gと官能化合物(B-5) 2gを用い、実施例1と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封する。減圧・窒素

置換時に、系外に出る(A-1)、(B-5)は、それぞれ、0.6g、及び、0.5gである。密封したオートクレーブを200℃に設定したオイルバスに入れ、5分間振とうし、パウダー状の内容物(C-15-1)を100.0g得る。

【0089】内容物(C-15-1)のうちの50gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-15-1)、濾液1(E-15-1)、乾燥物1(F-15-1)49.2g、及び、濾液2(G-15-1)を得る。濾液1(E-15-1)、及び、濾液2(G-15-1)中に含まれる官能化合物(B-1)は、それぞれ、0.5及び0gである。実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-15-1)を得る。

#### 【0090】実施例13

ポリフェニレンエーテル(A-1)50kgと官能化合物(B-1)2kgを、ジャケット加熱可能な奈良機械(株)社製NPD-16W型パドルドライヤー中に入れ内部を窒素置換する。ジャケットに加熱水蒸気を導入し200℃まで1時間かけて加熱する。ジャケット温度が200℃に到達した後、15分間保温した後、冷水をジャケットに流し冷却する。

【0091】内容物(C-16-1)のうちの50gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-16-1)、濾液1(E-16-1)、乾燥物1(F-16-1)49.0g、及び、濾液2(G-16-1)を得る。濾液1(E-16-1)、及び、濾液2(G-16-1)中に含まれる官能化合物(B-1)は、それぞ

れ、0.3及び0gである。実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-16-1)を得る。

#### 【0092】実施例14

ポリフェニレンエーテル(A-1)150kgと官能化合物(B-1)2kgを、ジャケット加熱可能な三井鉱山(株)社製FM500型ヘンシェルミキサー入れ内部を窒素置換する。攪拌羽根を高速回転し、剪断発熱により内容物を200℃まで50分かけて加熱する。ジャケット温度が200℃に到達した後、5分間高速回転を継続した後、冷水をジャケットに流し冷却する。

【0093】内容物(C-17-1)のうちの50gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-17-1)、濾液1(E-17-1)、乾燥物1(F-17-1)49.3g、及び、濾液2(G-17-1)を得る。濾液1(E-17-1)、及び、濾液2(G-17-1)中に含まれる官能化合物(B-1)は、それぞれ、0.25及び0gである。実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-17-1)を得る。

#### 【0094】

【発明の効果】本発明の官能化ポリフェニレンエーテルの製造方法により、十分に官能化され、かつ、設備面・エネルギー面での問題がなく、かつ、色調・外観と耐熱性・機械物性のバランスが良く、産業界の要求に十分応える官能化ポリフェニレンエーテルを提供することが可能になった。